

**TREATMENT OF HEAVY METAL-CONTAINING WASTE WATER**

Publication number: JP2157090

Publication date: 1990-06-15

Inventor: KATO ISAMU; SHISHIDO MASAOKI

Applicant: KURITA WATER IND LTD

Classification:

- International: C02F1/44; C02F1/62; C02F1/44; C02F1/62; (IPC1-7): C02F1/44; C02F1/62

- European:

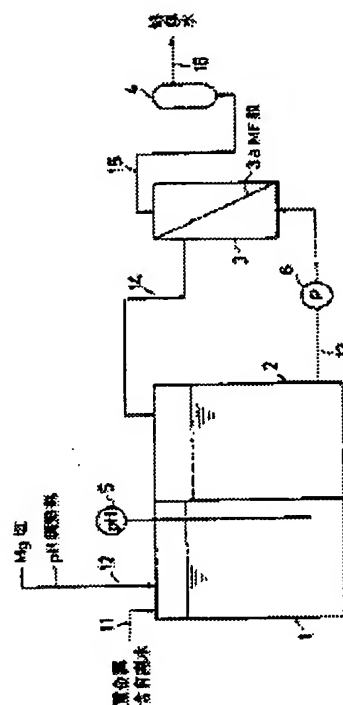
Application number: JP19880311219 19881209

Priority number(s): JP19880311219 19881209

Report a data error here

**Abstract of JP2157090**

**PURPOSE:** To efficiently remove a heavy metal and to obtain excellent treated water by adding a magnesium compound to heavy metal-containing waste water at first to adjust the pH of said waste water while separating the generated insolubilized substance by a micro-filter membrane. **CONSTITUTION:** Heavy metal-containing waste water is introduced into a pH control tank 1 from an introducing pipe 11 and a magnesium compound such as magnesium oxide and a pH controller are supplied to said waste water from a supply pipe 12 to make the waste water alkaline. Whereupon, the heavy metal-containing waste water is flocculated and supplied to an MF membrane separation apparatus 3 by a pump 6 through a recirculation tank 2. The treated water passing through an MF membrane 3a is discharged out of the system while the conc. water is recirculated to the recirculation tank 2. By this method, a heavy metal is insolubilized as hydroxide to be separated by the MF membrane and, therefore, treated water of high water quality is obtained.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-157090

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 02 F 1/62  
1/44

識別記号

CCU Z  
E

庁内整理番号

6816-4D  
8014-4D

⑬ 公開 平成2年(1990)6月15日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 重金属含有廃水の処理方法

⑮ 特 願 昭63-311219

⑯ 出 願 昭63(1988)12月9日

⑰ 発 明 者 加 藤 勇 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 宍 戸 正 明 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 栗田工業株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 重 野 剛

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

重金属含有廃水の処理方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 重金属含有廃水にマグネシウム化合物を添加した後、pHをアルカリ性に調節し、生成した不溶化物を精密濾過膜で膜分離することの特徴とする重金属含有廃水の処理方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は重金属含有廃水の処理方法に係り、特に重金属含有廃水から重金属を効率的に除去し、優れた処理水質の処理水を得ることができる重金属含有廃水の処理方法に関する。

## 〔従来の技術〕

重金属含有廃水の処理法として、従来、水酸化カルシウムなどのアルカリを添加して重金属を水酸化物の形で沈殿分離する方法や、鉄塩、アルミニウム塩、マグネシウム塩などを添加して共沈させる方法などが知られている。例えば、特開昭

61-192386号には、マグネシウム塩を添加してpH10～12で固液分離する方法が開示されている。

また、生成した不溶化物の分離法としては、沈殿、濾過、限外濾過膜や逆浸透膜による膜分離などが知られている。例えば、特公昭55-33953号には限外濾過膜による分離法が開示されている。

凝集沈殿法のみでは良好な処理水が得られない。厳しい排水基準をクリアーするため、一般には凝集沈殿後、濾過器で濾過する方式が採用されている。

しかしながら、この方式では、通常、1～2回/日程度の逆洗が必要であり、廃水中にキレート剤が共存する場合には、重金属が濾過器よりリークして処理効果が悪くなるなどの問題があった。また、沈殿池の設置面積を必要とし、しかも、装置の保守管理が非常に煩雑であるという欠点もある。

このような問題点を解決する方法として、孔径

0.1 ~ 1  $\mu$ m 程度の精密濾過膜 (MF 膜) で膜分離する方法を適用する試みがなされている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、MF 膜による処理は、濾過速度が遅い、膜が閉塞し易い等の欠点がある。

この原因としては種々挙げられるが、例えば次のようなことが挙げられる。ジチオカルバメイト系の重金属捕集剤あるいは硫化ソーダを使った pH 中性での凝集沈殿処理水の膜濾過では、膜表面にバクテリアが発生し膜の閉塞を起す。一方、バクテリア発生が困難であるカルシウム塩と鉄塩を併用するアルカリ凝集沈殿法を採用した場合は、膜表面での  $\text{CaCO}_3$  スケール発生による膜閉塞あるいはコロイド状の重金属水酸化物により濾過速度の低下が起こる。

このようなことから、従来法において、MF 膜を適用することは実用上困難であった。

本発明は上記従来の問題点を解決し、重金属含有廃水を MF 膜による膜処理を適用して効率的に処理し、優れた水質の処理水を得ることができる

重金属含有廃水の処理方法に関する。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の重金属含有廃水の処理方法は、重金属含有廃水にマグネシウム化合物を添加した後、pH をアルカリ性に調節し、生成した不溶化物を精密濾過膜 (MF 膜) で膜分離することを特徴とする。

以下に本発明を図面を参照して詳細に説明する。

第 1 図は本発明の実施の一例を示す系統図である。図中、1 は重金属含有廃水の導入管 11 及び薬剤の供給管 12 を備える pH 調整槽、2 は循環槽、3 は MF 膜 3a を備える MF 膜分離装置、4 は逆洗水槽、5 は pH 計、6 は循環ポンプであり、これらが、配管 13、14、15 で連結されている。16 は処理水の排出管である。

本実施例においては、まず、pH 調整槽 1 に導入管 11 より重金属含有廃水を導入すると共に、供給管 12 よりマグネシウム化合物 (例えば Mg 塩) 及び必要に応じて pH 調整剤を供給して pH

3

をアルカリ性に調節し、重金属含有廃水を凝集処理する。凝集処理水は循環槽 2 を経て、配管 13 にてポンプ 6 の動力で MF 膜分離装置 3 に供給される。

MF 膜分離装置 3 にて、MF 膜 3a を通過した処理水は配管 15、逆洗水槽 4 及び排出管 16 を経て系外に排出される。一方、MF 膜分離装置の濃縮水は配管 14 を経て循環槽 2 に循環される。

本発明において、処理対象となる重金属含有廃水としては、重金属イオンや、重金属とキレート剤との重金属錯体等を含む廃水であり、例えばメッキ廃水などが挙げられる。重金属としては、銅、亜鉛、ニッケル、カドミウム、マンガン、鉛、鉄等がある。また、キレート剤としてはクエン酸、酒石酸、グルコン酸、マロン酸、EDTA、NTA 等の有機酸、又はトリエタノールアミン等のアミン類などがある。一般に、重金属錯体を含む廃水は酸性のものが多く、本発明において、処理対象廃水の pH は特に限定されな

4

い。

これらの廃水に添加するマグネシウム化合物としては、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどがあり、塩水精製、製塩の副産物である水酸化マグネシウム又は塩化マグネシウムなど、マグネシウムを含む化合物であればよい。これらのマグネシウム化合物は、原水が酸性の場合は酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム等の固形のものを添加して溶解させることができるが、原水が中性ないしアルカリ性の場合は塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム等の溶解性塩を添加するのが好ましい。

本発明の処理方法は、重金属含有廃水に上記マグネシウム化合物を添加し、pH をアルカリ性、好ましくは pH 10 ~ 12、より好ましくは pH 10.5 ~ 11.5 に調整する。pH が 10 未満であると不溶化物の生成効率が低く、また、pH 12 を超えると不溶化物が分散すると共に、pH 調整剤を多量に必要とするようにな

り、不利である。なおここで、pH調整に用いるpH調整剤としては、水酸化ナトリウム、消石灰等のアルカリ剤が挙げられる。

このようにして重金属含有廃水にマグネシウム化合物を添加してpHをアルカリ性に調整することにより、重金属が水酸化物として不溶性化し、過剰のマグネシウムも水酸化物として不溶性化する。従って、この不溶化物をMF膜で膜分離することにより極めて高水質の処理水が得られる。

なお、マグネシウム化合物の添加量はマグネシウム化合物と重金属との反応当量ないしその2～3倍過剰量とするのが適当であり、原水とする重金属含有廃水の重金属濃度に応じて適宜決定される。なお、原水中の重金属量は変動するので、過剰に添加して反応させるのが好ましい。過剰に添加したマグネシウム化合物は汚泥として沈殿するが、沈殿汚泥をpH9～10に調整することにより、沈殿したマグネシウムの70～80%が溶解して回収でき、再利用可能である。

本発明において、MF膜の材質としては特に限

定されず、その操作条件にも特に制限はない。MF膜の孔径は処理効率、処理水質の向上の面から0.1～1μm程度とするのが好ましい。また、MF膜による膜分離方式についても特に制限はなく、全量式、クロス・フロー式のいずれでも良いが、膜分離装置への流入水の濁質濃度が高い場合には、膜面に対して平行に原水を流入させるクロス・フロー式とするのが好ましい。クロス・フロー式によれば、濁質濃度の高い原水であっても膜の目詰りを低減することができる。

なお、本発明の方法を実施する際、MF膜分離装置への通水によりMF膜表面には不溶化物のケーキ層が形成され、経時的に濾過速度が低下する。このため、一定時間毎に逆洗水槽4から処理水を膜の透過側からMF膜分離装置3に返送して逆洗を行なうのが好ましい。

#### [作用]

重金属含有廃水を高度処理する場合、通常、凝集沈殿工程において鉄塩、アルミニウム塩等を共沈剤として添加し、沈殿処理水を更に濾過処理す

7

る。この場合、鉄塩は $Fe_x(OH)_{(3x-2)^+}$ の無機ポリマーを、またアルミニウム塩は $Al_x(OH)_{(3x-2)^+}$ の無機ポリマーを形成し、これが共沈剤として作用する。

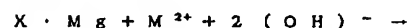
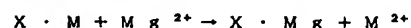
これに対して、本発明で用いるマグネシウム化合物では、 $Mg_x(OH)_{(2x-2)^+}$ の無機ポリマーが共沈剤となるが、 $Mg_x(OH)_{(2x-2)^+}$ の無機ポリマーは、他の無機ポリマーに比べて、架橋の長さが短いため、粘性の低い汚泥（不溶化物）が得られる。このため、汚泥の脱水効率が高められ、脱水ケーキの含水率が低くなる。

一方、MF膜による分離において、濾過速度は汚泥の粘性に影響され、粘性が増加すると濾過抵抗が大きくなり、その結果、濾過速度は小さくなるが、本発明の方法によれば、上述の如く、粘性の低い汚泥が形成され、高い濾過速度が得られる。また、汚泥の粘着性が低いことから、逆洗も容易に行なえる。

ところで、マグネシウム化合物は、重金属錯体に対しても極めて有効である。即ち、マグネシウ

8

ム化合物を添加してpHをアルカリ性に調整することにより、次のような反応機構にて重金属錯体も効率的に分解、不溶化される。



(X:キレート剤、M:重金属)

このようなことから、本発明の方法によれば、重金属錯体をも効率的に処理し、著しく高い水質の処理水が得られる。

#### [実施例]

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

##### 実施例1

メッキ工場廃水(pH3.0, COD20ppm, Cu15.9ppm, Fe1.1ppm)に $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ をMgとして100ppm添加して、NaOHでpH11とし第1図に示す方法で処理を行なった。なお、MF膜は孔径0.2μmのチューブ状のものを用いた。

運転条件は循環流量  $8.5 \text{ l/min}$ 、汚泥濃度  $8000 \text{ ppm}$ 、膜入口圧力  $2 \text{ kg/cm}^2$  とした。

処理結果を第1表に示す。

第1表より明らかなように、濾過水量は安定しており、処理水水質は  $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$  共に  $0.1 \text{ ppm}$  未満と著しく優れている。

#### 比較例

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  の代りに  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $100 \text{ ppm}$  ( $\text{Fe}$  として) を用いたこと以外は、実施例1と同様にして処理を行ない、結果を第1表に示した。

第1表より明らかなように、鉄塩法は  $\text{Mg}$  塩法に比べ処理水がやや悪く濾過水量は約  $1/3$  であった。

なお、この場合において鉄塩法の濾過水量が低かったのは無機ポリマーの濾過特性の差に加えて、鉄塩法では微量のコロイド状重金属が残留するが、これが膜を閉塞させたためと推定される。

第1表

例	試料	実施例 1					比較例 1				
		Mg 塩浸染法					鉄塩浸染法				
運転時間 (hr)	濾過水量 ( $\text{l/hr}$ , 25℃)	10	50	100	300	500	10	50	100	300	
		18.3	18.3	17.7	17.2	16.5	12.9	9.8	6.1	5.1	
300hr 時の 処理水質	pH	10.6					10.8				
	Cu	<0.1ppm					0.12ppm				
	Fe	<0.1ppm					0.13ppm				

1 1

#### 比較例2

実施例7と同じ廃水に対し、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{Mg}$  として  $100 \text{ ppm}$  で  $\text{pH} 11$ 、又は、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{Fe}$  として  $100 \text{ ppm}$  で  $\text{pH} 11$ 、又は  $\text{NaOH}$  で  $\text{pH} 11$  とした後、高分子凝集剤をそれぞれ  $1 \text{ ppm}$  添加してフロックを生成させ、濾紙 No. 5A で濾過を行ない濾液の分析を行なった。結果を第2表に示す。

第2表より明らかなように、 $\text{Mg}$  塩法の場合は、凝集沈殿後、濾過方式で MF 膜処理と同等の処理水となるが、鉄塩法は MF 膜処理水に比べ劣る。 $\text{NaOH}$  法では  $\text{Cu}$  が残留することから供試水には分散剤又はキレート剤が存在すると推定される。

第2表

凝 集 法		Mg塩法	鉄塩法	NaOH法
濾液濃度 (ppm)	C u	< 0.1	0.24	2.80
	F e	< 0.1	0.85	0.92

1 3

1 2

#### 実施例2

電着塗装廃水 ( $\text{pH} 6.1$ ,  $\text{COD } 138 \text{ ppm}$ ,  $\text{Zn } 67.1 \text{ ppm}$ ,  $\text{Cu } 2.89 \text{ ppm}$ ,  $\text{Ni } 8.44 \text{ ppm}$ ,  $\text{Fe } 4.41 \text{ ppm}$ ) に  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $200 \text{ ppm}$  ( $\text{Mg}$  として) を添加して、 $\text{NaOH}$  で  $\text{pH} 11$  とし、第1図に示した方法で処理した。膜の仕様と運転条件は実施例1と同じとした。ただし、汚泥濃度は  $10000 \text{ ppm}$  とした。

結果を第3表に示す。

第3表に示すように、濾過水量は安定しており、処理水  $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$  は  $0.1 \text{ ppm}$  以下であった。

#### 比較例3

廃水を  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $200 \text{ ppm}$  ( $\text{Fe}$  として) で凝集 ( $\text{pH} 11$ ) したこと以外は、実施例2と同様に運転した。

結果を第3表に示す。

第3表に示すように、鉄塩凝集法は  $\text{Mg}$  塩凝集法に比べて処理水質がやや悪く、濾過水量は約

1 4

1 / 2 であった。

#### 比較例 4

M g 塩を添加せず、廃水を N a O H で p H  
1 1 . 4 にしたこと以外は、実施例 2 と同様に運  
転した。結果を第 3 表に示す。

第 3 表に示すように、N a O H 法は M g 塩凝  
集塩法に比べて処理水質が悪く、濾過水量は約  
1 / 3 であった。

1 5

第 3 表

例		実 施 例 2					比 較 例 3					比 較 例 4				
凝 集 法		M g 塩凝集法					鉄 塩 凝 集 法					N a O H 法				
運転時間 (hr)		10	50	100	300	500	10	50	100	300	500	10	50	100	300	500
濾過水量 ( $\text{L}/\text{Hr}, 25^\circ\text{C}$ )		19.0	17.9	17.0	16.8	16.5	11.2	9.7	9.1	8.4	8.0	9.3	7.1	6.0	5.5	5.3
500hr 時の 処理水質	p H	1 1					1 1					1 1 . 4				
	Z n	< 0 . 1   p p m					1 0 . 8   p p m					1 5 . 5   p p m				
	C u	< 0 . 1   p p m					< 0 . 1   p p m					< 0 . 1   p p m				
	N i	< 0 . 1   p p m					1 . 2 1   p p m					2 . 2 4   p p m				
	F e	< 0 . 1   p p m					7 . 7 3   p p m					0 . 3 1   p p m				

1 6

## 〔発明の効果〕

以上詳述した通り、本発明の重金属含有廃水の処理方法によれば、

- ① 凝集沈殿後、濾過器にて濾過する方式に比べて、装置の保守管理が容易である。
- ② 沈殿池を必要とせず、装置設置面積が約40%程度縮小される。
- ③ Mg系無機ポリマーの優れた凝集効果により、脱水性、分離性の良好な不溶化物が得られる。
- ④ ③より、MF膜の閉塞が防止され、濾過速度も高められる。また、濾過水量（処理水量）も多い。

- ⑤ 重金属錯体の処理も可能とされる。

等の効果が奏され、重金属含有廃水を、簡単な操作で、効率的に処理し、著しく水質の高い高度処理水を、大量にかつ迅速に回収することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施の一例を示す系統図で

ある。

- 1 … pH調整槽、 2 … 循環槽、  
3 … MF膜分離装置、 4 … 逆洗水槽。

代理人 弁理士 重 野 剛

1 7

1 8

第1図

